

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 37 43 467 A 1

②1 Aktenzeichen: P 37 43 467.5
②2 Anmeldetag: 22. 12. 87
④3 Offenlegungstag: 13. 7. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C 04 B 28/14

C 04 B 11/26
C 04 B 22/06
C 04 B 18/08
C 04 B 18/14
C 04 B 14/12
// (C 04 B 28/14, 22:14,
22:06, 18:08, 18:14,
14:12)

DE 37 43 467 A 1

⑦1 Anmelder:
Heidelberger Zement AG, 6900 Heidelberg, DE

⑦4 Vertreter:
Ratzel, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6800
Mannheim

⑦2 Erfinder:
Kassautzki, Michael, Dipl.-Min., 6902 Sandhausen,
DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Baustoffs und Bindemittels mit erhöhter Wasserbeständigkeit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Baustoffs und Bindemittels mit erhöhter Wasserbeständigkeit auf der Basis von natürlichem und/oder künstlichem Anhydrit mit hoher Mahlfineinheit, einem Anreger, einem hochfein gemahlten Füller und die Wasserbeständigkeit bewirkenden Zusätzen, welches Bindemittel bzw. Baustoff eine Feinheit von mindestens 2500 cm²/g nach Blaine aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Zusatzstoff handelsüblichen gebrannten Kalk und/oder gelöschten Kalk einsetzt. Vorzugsweise wird der Zusatzstoff zugemischt.

Bevorzugtermaßen gibt man als weiteres zusätzliches Additiv einen tonerdereichen Zement mit einer Dosierung von mindestens 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht hinzu. Als künstlichen Anhydrit setzt man bevorzugtermaßen einen solchen ein, der als Nebenprodukt in der Chemischen Industrie anfällt. Man kann ferner als feingemahlten Füller einen Mergel mit einem Tonerdegehalt von zumindest 4 Gew.-% verwenden. Als weitere Füllmaterialien kann man Flugasche und/oder hochfein gemahlene granulierten Hochofenschlacke einsetzen.

DE 37 43 467 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Baustoffs und Bindemittels mit erhöhter Wasserbeständigkeit auf der Basis von natürlichem und/oder künstlichem Anhydrit mit hoher Mahlfeinheit, einem Anreger, einem hochfein gemahlten Füller und die Wasserbeständigkeit bewirkenden Zusätzen, welches Bindemittel bzw. Baustoff eine Feinheit von mindestens 2500 cm² nach Blaine aufweist.

Unter einem Baustoff sind beispielsweise Platten, Steine und beliebige weitere Formkörper zu verstehen, die als Verfahrensprodukt der vorliegenden Erfindung gewonnen werden, indem man das Verfahrensprodukt mit oder ohne Zuschlagstoffe mit Wasser anmacht, in Formen gießt und erhärten läßt. Bindemittel gemäß vorliegender Erfindung sind solche, die insbesondere in der Lage sind, hydraulisch oder puzzolanisch zu erhärten.

Zum nächstkommen Stand der Technik sind die Gegenstände der DE-OS 29 12 148 und der EP-Anmeldung, Veröffentlichungs-Nr. 00 61 517 zu nennen.

Die DE-OS 29 12 148 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Baustoffen auf Gipsbasis für wasserfeste Produkte unter Zugabe von mineralischen Stoffen, bei dem in einer ersten Brennstufe ein Gemenge aus tonig-silikatisch ungesättigten Kalkverbindungen, also beispielsweise Mergel, mit einer unterhalb der Sintergrenze liegenden Temperatur gebrannt wird und in einer zweiten Verfahrensstufe das in der ersten Brennstufe thermisch umgewandelte Gemenge in einem kontinuierlichen Prozeßdurchgang mit etwa 60 bis 90%, vorzugsweise 80%, Gewichtsanteil an der Gesamt Mischung ausmachenden Menge von Gips (Dihydrat) in einer temperaturmäßig dem jeweiligen Dihydrat angepaßten zweiten Brennstufe innig gemischt und gebrannt wird.

Gegenstand der Europäischen Anmeldung, Veröffentlichungs-Nr. 00 61 517 ist ein Verfahren zur Herstellung eines wasserfesten Bindemittels durch thermische Umsetzung eines Gemenges aus kalziumsulfathaltigem Material und kalk-, ton- und silikathaltigen Stoffen, bei dem das Gemenge mindestens 60% Kalziumsulfat enthält, feingemahlen und homogenisiert einer Hitzeeinwirkung unterworfen wird, deren Temperatur und Dauer so eingestellt ist, daß die Kristalle des Kalziumsulfats in eine Gefügestruktur übergeführt werden, welche mindestens überwiegend einen körnigen Charakter aufweist, wobei die übrigen Anteile des Gemenges ein hydrationsfähiges Produkt bilden.

Diese Verfahren des Standes der Technik benötigen einen sehr erheblichen Energieaufwand, da ein sogenanntes 100%iges Brennen notwendig ist.

Demgegenüber liegt vorliegender Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Baustoffes und Bindemittels der eingangs genannten Gattung zu schaffen, bei dem der Brennenergieaufwand sehr drastisch gesenkt werden kann, d.h. bei dem lediglich ein größenordnungsmäßig sogenanntes 5%iges Brennen, bezogen auf die Menge der Ausgangssubstanzen, notwendig ist.

Dieses, vorliegende Erfindung zugrunde liegende technische Problem wird dadurch gelöst, daß man bei einem Verfahren der eingangs genannten Gattung als Zusatzstoff handelsüblichen gebrannten Kalk und/oder gelöschten Kalk einsetzt.

Bevorzugtermaßen werden alle Zusatzstoffe (Additive) zugemischt. Man kann den gelöschten Kalk insbesondere auch in Form von Weißkalkhydrat einsetzen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform setzt man als weiteres zusätzliches Additiv einen tonerereichen Zement mit einer Dosierung von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht ein.

Die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe können bevorzugtermaßen in einer Menge von zumindest 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht eingesetzt werden. Man kann als künstlichen Anhydrit einen solchen verwenden, der als Nebenprodukt in der chemischen Industrie anfällt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann man einen künstlichen Anhydrit aus Gips herstellen, der bei der Entschwefelung von Kraftwerken anfällt und der durch eine geeignete Temperaturbehandlung bis zum Anhydrit entwässert ist.

Als feingemahlten Füller verwendet man gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform einen Mergel mit einem Tonerdegehalt von zumindest 4 Gew.-%. Man kann ferner als feingemahlten Füller auch Flugasche aus Kraftwerken mit Steinkohlenfeuerung einsetzen. Schließlich kann man als feingemahlten Füller Braunkohlen-Flugasche einsetzen. Schließlich kann man als feingemahlten Füller auch eine hochfeingemahlene granulierten Hochofenschlacke verwenden.

Anhydrit in feingemahlenem Zustand mit Wasser angemacht, besitzt die Fähigkeit, sich unter Aufnahme des Wassers in Dihydrat umzuwandeln; das dabei entstehende Gips-Kristallisat ist für die Eigenschaften des entstehenden Gefüges verantwortlich. Für diese Umwandlung bedarf es bekanntlich eines Anregers, der z.B. aus Kaliumsulfat (sogenannte sulfatische Anregung) oder aus Kalkhydrat (sogenannte alkalische Anregung) bestehen kann.

Gips, sei es natürlicher Fasergips oder ein solcher, der bei der Entschwefelung von Kohlekraftwerken anfällt, wird üblicherweise bei Temperaturen über 350°C teilweise oder vollständig in Anhydrit überführt. Dabei können Überreste von Halbhdyrat oder Anhydrit A III enthalten sein, die dem Anhydrit als Anreger dienen. Ist dies nicht mehr der Fall, z.B. dadurch, daß zu hoch erhitzt wurde, so muß von außen ein Anreger zugegeben werden, und zwar entweder in Form von Halbhdyrat oder als Alkalisulfat, bevorzugt Kaliumsulfat.

Mit Wasser versetzt, entsteht aus diesem Anhydrit wieder Gips, der für die Festigkeiten der erhärtenden Mischung verantwortlich ist. Diese erhärtete Gipsmasse ist in der Regel gegenüber Wasser nicht beständig, d.h. in Kontakt mit Wasser kommt es zu einer sukzessiven Auflösung des Gefüges durch das In-Lösung-Gehen des Gipses. Das Wasser muß dabei nicht notwendigerweise ein fließender Strom sein; bereits die Kondensation von Luftfeuchtigkeit oder die innerhalb eines Mauerwerks wandernde Feuchtigkeit kann ausreichen, um derartige Lösungsschäden zu verursachen.

Es gibt zwar schon Verfahren, die aus gemeinsam gebranntem Mergel und Gips ein wasserbeständiges Produkt zu erzeugen vermögen. Diese Produkte haben aber den Nachteil, daß die Qualität in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen stark streuen kann und außerdem das tonhaltige Gestein gemeinsam mit dem Gips gebrannt werden muß, was aufwendig und teuer ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß durch die Verwendung eines geeigneten ungebrannten Füllers in Verbindung mit bestimmten chemischen Zusätzen eine Schädigung des erhärteten Gefüges durch ein In-Lösung-Gehen des Gipses unterbunden werden kann. Hinzu kommt, daß in

fortschrittlicher Weise gegenüber dem Stand der Technik ein erheblicher Teil an Wärmeenergie eingespart wird.

Als solcher Füller eignet sich bevorzugt mergeliger Kalkstein, Kalkmergel oder Mergel mit einem Gehalt an Tonerde von mindestens 4%, der auf eine Feinheit von wenigstens 3000 cm²/g nach Blaine gemahlen wurde. Aber auch Flugasche, die bei der elektrischen Entstaubung von Steinkohle- oder Braunkohle-Kraftwerken anfällt, ist aufgrund ihrer hohen Feinheit für einen derartigen Einsatz geeignet. Auf eine weitere Aufmahlung kann bei diesen Stoffen unter Umständen verzichtet werden.

Ferner kann anstelle des Mergels oder der Flugasche auch granuliert Hochofenschlacke verwendet werden, die zuvor getrocknet und auf eine Feinheit von mehr als 3000 cm²/g gemahlen worden ist.

Als chemischer Zusatz zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit eignet sich in hervorragender Weise ein weich gebrannter Kalk, der im Handel unter der Bezeichnung Branntkalk erhältlich ist. In einer Dosierung von mehr als 3% bezogen auf die trockene Anhydrit-Mergel-Mischung, bewirkt dieser im gelöschten Zustand eine Verbesserung des Gefüges, die einem In-Lösung-Gehen des Gipses entgegenwirkt.

Anstelle des Branntkalkes, der bei Anmachen der Mischung zu Kalkhydrat abgelöscht wird, kann auch das bereits gelöschte Weißkalkhydrat hergenommen werden.

Ferner wurde gefunden, daß durch einen Zusatz von mehr als 2% eines handelsüblichen tonerdereichen Zements eine weitere Verbesserung der Wasserbeständigkeit erzielt werden kann.

Das Wesen vorliegender Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels, das eine bevorzugte Ausführungsform darstellt, weiterhin erläutert:

Ausführungsbeispiel

Zur Herstellung des wasserfesten Bindemittels werden 660 kg Anhydrit, und zwar entweder natürlicher oder solcher, der aus der chemischen Industrie stammt oder solcher aus der Rauchgasentschwefelung, nach vorangegangener Entwässerung mit 290 kg Mergel, 40 kg gebranntem Kalk und 10 kg Kaliumsulfat gemischt und gemeinsam vermahlen.

Man kann diese Bestandteile auch getrennt mahlen und danach miteinander vermischen.

Zu diesem 1000 kg Stoffgemisch werden 40 kg (= 4%) Portlandzement PZ 35 F zugemischt.

Das auf diese Weise erzeugte Bindemittel wird mit 350 kg Wasser (= 35% bezogen auf das Bindemittel) zu einem Mörtel angemacht und in beliebige Formen gegossen und wie üblich verdichtet.

Nach einem Tag kann entformt werden.

Die Formkörper sollen mindestens noch ca. 28 Tage bei Raumtemperatur lagern. Danach hat sich ein wasserfestes Gefüge entwickelt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Baustoffs und Bindemittels mit erhöhter Wasserbeständigkeit auf der Basis von natürlichem und/oder künstlichem Anhydrit mit hoher Mahlfineinheit, einem Anreger, einem hochfein gemahlene Füller und die Wasserbeständigkeit bewirkenden Zusätzen, welches Bindemittel bzw. Baustoff eine Feinheit von minde-

stens 2500 cm²/g nach Blaine aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zusatzstoff handelsüblichen gebrannten Kalk und/oder gelöschten Kalk einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zusatzstoff zumischt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 – 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den gelöschten Kalk in Form von Weißkalkhydrat einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als weiteres, zusätzliches Additiv einen tonerdereichen Zement mit einer Dosierung von mindestens 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die erfindungsgemäßen Zusatzstoffe in einer Menge von zumindest 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einsetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als künstlichen Anhydrit einen solchen einsetzt, der als Nebenprodukt in der chemischen Industrie anfällt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als künstlichen Anhydrit einen solchen einsetzt, der bei der Entschwefelung von Kraftwerk-Gips anfällt und der durch eine geeignete Temperaturbehandlung bis zum Anhydrit entwässert ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als feingemahlene Füller einen Mergel mit einem Tonerdegehalt von zumindest 4 Gew.-% einsetzt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als feingemahlene Füller Flugasche aus Kraftwerken mit Steinkohlenfeuerung einsetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als feingemahlene Füller Braunkohlen-Flugasche einsetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als feingemahlene Füller eine hochfein gemahlene, granuliert Hochofenschlacke verwendet.